

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

(1)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-261421

(43) 公開日 平成10年(1998) 9月29日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

H 0 1 M 4/88  
8/02  
8/10H 0 1 M 4/88  
8/02  
8/10K  
E

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平9-63020

(22) 出願日 平成9年(1997) 3月17日

(71) 出願人 000107387

ジャパングアテックス株式会社  
東京都世田谷区赤堤 1丁目42番 5号

(72) 発明者 加藤 博

東京都世田谷区赤堤 1丁目42番 5号 ジャ  
パングアテックス株式会社内

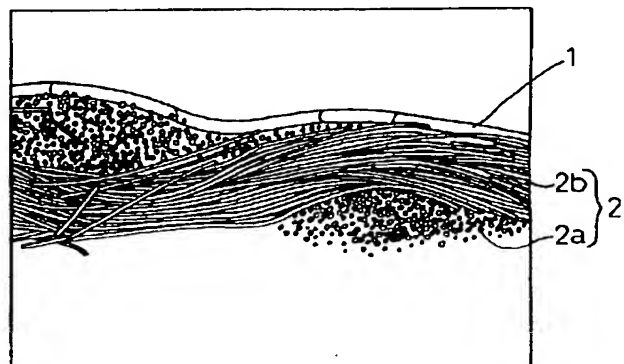
(74) 代理人 弁理士 石田 敬 (外 3名)

(54) 【発明の名称】 高分子固体電解質燃料電池用ガス拡散層材料及びその接合体

(57) 【要約】

【解決手段】 触媒層を一体に形成した高分子固体電解質を用いた燃料電池用のガス拡散層材料であって、カーボン繊維織布の表面にフッ素樹脂とカーボンブラックとからなる層を、カーボン繊維織布の厚さの二分の一以上浸入していないように形成する。

【効果】 面方向へのガス拡散性が良好であり、且つ、機械的にもしなやかで耐圧縮性もあり、従って電気的な接触も確保しやすい、高分子固体電解質燃料電池用拡散層材料が提供される。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 触媒層を一体に形成した高分子固体電解質を用いた燃料電池用のガス拡散層材料であって、カーボン繊維織布の表面にフッ素樹脂とカーボンブラックとからなる層が形成されていることを特徴とする高分子固体電解質燃料電池用拡散層材料。

【請求項2】 フッ素樹脂とカーボンブラックとからなる層が、カーボン繊維織布の厚さの二分の一以上浸入していない請求項1記載のガス拡散層用材料。

【請求項3】 カーボン繊維織布が、フッ素樹脂または

フッ素樹脂とカーボンブラックの混合物により撥水处理されている請求項1記載のガス拡散層用材料。

【請求項4】 高分子固体電解質と、高分子固体電解質に一体に形成した触媒層と、該触媒層に接して形成した請求項1～3のいずれか1項に記載の拡散層材料を含むことを特徴とする高分子固体電解質燃料電池用接合体。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】本発明は、高分子固体電解質膜表面に触媒層を形成したタイプの膜電極接合体を使用した高分子固体電解質燃料電池に使用するためのガス拡散層材料に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、高分子固体電解質を用いた電気化学装置用電極として、下記の方法で作成した電極が提案されている。

■ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）等により撥水处理されたカーボンペーパー等の表面またはその空隙内部に、PTFE等の撥水性バインダーとカーボンブラックの混合物からなる層を形成し、さらにその表面に触媒層を形成した後、これをホットプレス等により高分子固体電解質膜と接合する。

【0003】■PTFEディスパージョンと触媒物質とを混合した、あるいは高分子固体電解質樹脂溶液またはその前駆物質樹脂溶液と触媒物質とを混合した、ペースト状あるいはインク状液を高分子固体電解質膜に直接塗布、乾燥、加熱して形成するか、さらにホットプレスして成形する。

■PTFEシート等の離型シート材上に、PTFEディスパージョンと触媒物質とを混合した、あるいは高分子固体電解質樹脂溶液またはその前駆物質樹脂溶液と触媒物質とを混合した、ペースト状あるいはインク状液を塗布、乾燥、加熱して形成した触媒層を高分子固体電解質膜にホットプレス等により接合した後、離型シート材を剥がして成形する。

【0004】本発明は、このうち■、■の方法あるいはこれに類する方法により成型された高分子固体電解質膜電極接合体に使用するためのガス拡散層兼集電体に関するものである。従来、このようなガス拡散層兼集電体用の材料として、カーボンペーパー、撥水处理されたカーボンペーパー、あるいはさらにその表面にフッ素樹脂を

バインダー兼撥水化材として混合したカーボンブラックからなる層を形成したもの、あるいはカーボンペーパーのボア内部にそれを充填したものが知られている。

【0005】一方、このカーボンペーパーに変わるものとしてカーボン繊維織布を使用することも提唱されている（例えば米国特許第4,647,359号、特開昭58-165254号公報）。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記のような公知のガス拡散層兼集電体において、カーボンペーパーは、カーボン繊維同士をカーボンでつなぎ合わせた構造をしているため、面方向の導電性は高いが、厚み方向の導電性は面方向に比べて低いものであった。また機械的には剛性が高い反面、比較的脆く、また弾性に乏しく、電気的なコンタクトを確実にすべくある程度以上の圧力が加わると、容易に構造が破壊され、導電性及び通気性が低下してしまう欠点があった。さらに、カーボンペーパーはその構造上、厚み方向への通気性は良好であるが、面方向への通気性はあまり良くないので、面方向へのガス拡散はあまり期待できなかった。そのため、燃料電池セパレータのガス流路を形成するリブの突起部でガス拡散が阻害され、結果として電池性能の低下を引き起こしていた。

【0007】また、カーボン繊維織布では、上記のような機械的な脆さはなく、しなやかであり、また繊維構成や折り方によっては厚み方向への弾性も持たすことが可能である。しかし、カーボン繊維織布は、繊維同士が固定されておらず、そのため電気的な接触すなわち抵抗が不安定であり、またしなやかすぎるため電解質あるいは触媒電極との接触形状の保持に不安があった。そこで、従来カーボン繊維織布を使用する場合、米国特許第4,647,359号、特開昭58-165254号公報に記載のように、フッ素樹脂とカーボンブラックとから成る混合物をカーボン繊維織布の空隙部に完全に充填して使用することが提案されている。この方法によれば、確かにある程度の剛性と安定した導電性が得られるが、空隙部をガス透過性の悪いフッ素樹脂とカーボンブラックで充填してしまうため、特に面方向のガス拡散が悪くなり、カーボン繊維織布を使用する利点を損なってしまっていた。

【0008】これらガス拡散層兼集電体材料は、電解液を使用した燃料電池、具体的には主として磷酸型の燃料電池を対象として検討されてきたものであり、そのためガス拡散層のみならず電極としての機能を持つ必要があり、構造中に触媒を有するものとして提案されている。従って、電解液を使用しない、高分子固体電解質型燃料電池用としては検討されておらず、必ずしもガス拡散層兼集電体材料として最適な構造とはなっていなかった。

【0009】これに対して、本発明者は、前記したように従来電解液を使用したタイプではなく、高分子固体

電解質を使用したタイプの、しかも触媒層をあらかじめ固体電解質膜に接合形成してあるタイプ、すなわち前記■、■の膜電極接合体を使用したタイプの燃料電池において最適に使用し得、かつ量産性に優れたガス拡散層兼集電体について検討を進めた結果、本発明を完成するに至った。

#### 【0010】

【課題を解決するための手段】高分子固体電解質燃料電池では電解質が固体であるため、また前記■、■のタイプの膜電極接合体を使用したタイプでは、触媒層と電解質膜とのイオン伝導性はすでに確保されているため、単に電気的な接触が十分に確保されていれば、電極にはさほど剛性は必要とされず、ガス拡散層としてはむしろリブ突起部を含めて全面にわたる良好なガス拡散性とイオン伝導性を確保するための加湿水及び生成水の排水性の方が重要となってくる。このような観点から、本来面方向へのガス拡散性が良好であり、機械的にもしなやかでかつ耐圧縮性もあり、従って電気的な接触も確保しやすいカーボン繊維織布を中心に検討を重ね、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明によれば下記が提供される。

【0011】(1) 触媒層を一体に形成した高分子固体電解質を用いた燃料電池用のガス拡散層材料であって、カーボン繊維織布の表面にフッ素樹脂とカーボンブラックとからなる層が形成されていることを特徴とする高分子固体電解質燃料電池用拡散層材料。

(2) フッ素樹脂とカーボンブラックとからなる層が、カーボン繊維織布の厚さの二分の一以上浸入していない上記(1)記載のガス拡散層用材料。

【0012】(3) カーボン繊維織布が、フッ素樹脂またはフッ素樹脂とカーボンブラックの混合物により撥水処理されている上記(1)記載のガス拡散層用材料。

(4) 高分子固体電解質と、高分子固体電解質に一体に形成した触媒層と、該触媒層に接して形成した上記

(1) 記載の拡散層材料を含むことを特徴とする高分子固体電解質燃料電池用接合体。

【0013】ここでカーボン繊維織布とは、カーボン繊維糸を製織して布状とした物である。カーボン繊維糸としては長繊維、あるいはこれを束ねて糸状にしたもの等が使用し得るが、最適にはこれによりをかけた、いわゆるスパンヤーンが用いられる。また必ずしもカーボン繊維を製織したものでなく、カーボン化し得る前駆体繊維でも良く、これを布状に製織した後カーボン化したものでも良い。このようなカーボン繊維織布としては、例えば米国テキストロンスペシャルティマテリアル社の「AVCARB」(商標)があるが、これに限定されない。また布の織り方、編み方、糸の構成等も、特に限定されない。布の厚みとしては、前記ガス拡散性、導電性等を考慮して0.1mmから1mmが好ましい。

【0014】また、カーボン繊維織布の表面に形成され

るフッ素樹脂とカーボンブラックからなる層は、燃料電池運転時の加湿水や生成水による触媒層のフラッディングを防止し、また反応ガスの供給、除去を速やかに行い、発生した電気を集電体でもあるカーボン繊維織布に効率よく伝え、さらにカーボン繊維織布のカーボン繊維が触媒層や高分子固体電解質膜に突き刺さったりして破壊してしまうのを防止する緩衝層の役も果たすものであるため、ある程度表面がなめらかで、撥水性、導電性の多孔質層である必要がある。

【0015】また、本発明で重要なことは、この層がカーボン繊維織布の膜厚の二分の一以上好ましくは三分の一以上浸入しないことである。それ以上浸入した場合、カーボン繊維織布の面方向のガス通路である空隙を塞ぐことになり、それに比例してガス拡散能が阻害される。もちろんこの層自体の厚みが厚くなりすぎるとガス拡散能の低下も起こる。この層の厚さとしてはガス拡散性及び導電性の観点からは薄いほど好ましいが、触媒層との電気的な接触の確保、緩衝層としての機能の確保の点から、5μmから100μmが適当であり、さらに好ましくは10μmから40μmが適当な厚みである。

【0016】このような層の形成方法としては、撥水性バインダーであるフッ素樹脂とカーボンブラックとの混合物を水を分散媒としてペースト状とした後、これをフッ素樹脂等の離型フィルム上に塗布し、さらにその表面に前記カーボン繊維織布を配置し、加熱することにより一体に成形した後離型フィルムを剥がして成形しても良く、また、撥水化处理して上記ペーストが織布内部に浸透しないようにしたカーボン繊維織布に直接塗布乾燥した後、熱処理することによりその表面に形成しても良い。この場合撥水化处理では、フッ素樹脂等の撥水性樹脂や一般の撥水处理剤、あるいはこれらに導電材としてカーボンブラック等を混合したもの等が使用し得るが、カーボン繊維間の空隙を閉塞することのない程度の付着量に抑える必要がある。なお、この処理により織布の繊維間の接点がある程度固定できるため、織布の剛性を高めることもできる。また、フッ素樹脂とカーボンブラックとからシート状物を成形し、これをカーボン繊維織布に接合しても良い。

【0017】いずれ方法においても、フッ素樹脂とカーボンブラックとからなる層を構成するフッ素樹脂とカーボンブラックの混合比率(重量比)としては、10対90から60対40の間で設定するが、好ましくは20対80から50対50の間で設定する。フッ素樹脂がこれ以下の量では、十分な撥水性が得られず、生成水等により空隙が閉塞され、ガス拡散が阻害されてしまう。またカーボンブラックがこれ以下の量では、十分な導電性が得られないと同時に空隙率が低下し、ガス拡散性にも支障をきたすようになる。

【0018】ここでフッ素樹脂とは、PTFE、PF A、FEP、ETFE等のその構造中にフッ素を含む撥

水性を有する樹脂を指称する。またカーボンブラックとしては、カーボンからなる導電性を有する材料であれば、黒鉛を含めていかなる材料をも使用し得る。またカーボンブラックとしてはカーボン短繊維でもよく、またこれらの混合物であっても良い。

【0019】本発明のガス拡散層材料は、触媒層を一体に形成した高分子固体電解質を用いた燃料電池に使用されるが、その触媒層を一体に形成した高分子固体電解質としては、典型的には、前記の如く、PTFEディスパージョンと触媒物質とを混合した、あるいは高分子固体電解質樹脂溶液またはその前駆物質樹脂溶液と触媒物質とを混合した、ペースト状あるいはインク状液を高分子固体電解質膜に直接塗布、乾燥、加熱して形成するか、さらにホットプレスして成形する(■)、PTFEシート等の離型シート材上に、PTFEディスパージョンと触媒物質とを混合した、あるいは高分子固体電解質樹脂溶液またはその前駆物質樹脂溶液と触媒物質とを混合した、ペースト状あるいはインク状液を塗布、乾燥、加熱して形成した触媒層を高分子固体電解質膜にホットプレス等により接合した後、離型シート材を剥がして成形する(■)、あるいはこれに類する方法により成型された高分子固体電解質膜電極接合体であり、特に限定はされない。

【0020】好適な一例は、特開平8-162132号公報に記載されている。即ち、電極の表面に、延伸多孔質ポリテトラフルオロエチレンとその多孔質空孔部に含有された高分子電解質樹脂とからなる高分子固体電解質を一体に形成したことを特徴とする高分子固体電解質・電極接合体、あるいはこの高分子固体電解質の両面に電極を一体に形成した電極/高分子固体電解質/電極接合体である。

【0021】以下実施例により本発明について説明する。

#### 【0022】

【実施例】以下のすべての実施例において、膜電極(触媒層)接合体としては、固体電解質膜としてジャパンゴアテックス社製「ゴアセレクト」(20 $\mu$ m厚)、触媒層(電極)としてジャパンゴアテックス社製「PRIMEA5510」(Pt: 0.3mg/cm<sup>2</sup>)を使用し、「ゴアセレクト」膜を挟んで「PRIMEA5510」を配置しホットプレスすることにより、「ゴアセレクト」の両面に「PRIMEA5510」を接合し、それぞれアノード、カソードとしたものを使用した。

#### 【0023】実施例1

カーボン繊維織布として、直径7.5ミクロンのフィラメントを45本束ねた糸を用いて平織りに製織した、厚さ約40ミクロンのもの(AvCarb:商標)を用いた。これを撥水处理する液として、ノニオン型活性剤を加えた水1リットルに対しカーボンブラックを50グラム、PTFEディスパージョンを樹脂分で25グラム加

えよく混合した分散液を用意し、この液に前記カーボン繊維織布を浸漬した。過剰分を絞り落とし、風乾した後、370℃、30分間加熱してPTFEを溶融させることにより、カーボンブラック及びカーボン繊維同士を固着させると同時に、活性剤を分解除去して、撥水性のカーボン繊維織布を得た。

【0024】次に、やはりノニオン型の活性剤を含む水100グラムに対しカーボンブラック15グラム、PTFEディスパージョンを樹脂分で7グラム加え、よく分散させた分散液を得た。この液を先に用意した撥水性カーボン繊維織布にたらし、織布内部にしみ込まないことを確認した後、撥水性カーボン繊維織布の表面に刷毛にて薄く塗り広げた。150℃の熱風に当てて水分を除去し、さらに370℃、40分間加熱処理することにより、カーボン繊維織布の表面にPTFEとカーボンブラックとから成る撥水導電性多孔質層を形成して、本発明の実施例のガス拡散層材料を得た。

【0025】こうして得られた、本発明の実施例のガス拡散層の断面顕微鏡写真(100倍)から、PTFEとカーボンブラックから成る層1が縦糸2aと横糸2bとからなるカーボン繊維織布2に僅かに浸入しているが、カーボン繊維織布の1/3以上は浸入していないことが確認された。図1にこの断面顕微鏡写真にもとづく模式図を示す。カーボン繊維織布の撥水处理などの条件を選択することにより、PTFEとカーボンブラックから成る層をカーボン繊維織布への浸入の程度を調整できる。

【0026】つぎに、「ゴアセレクト」の両面に「PRIMEA5510」を接合した前記接合体(ガス拡散層兼導電体)を使用して、本発明のガス拡散層を組み込んだ単セルの高分子固体電解質燃料電池を図2のように組み、下記性能試験を行った結果を図3の■に示す。図2において、触媒層11a、11bを一体化した膜/電極接合体11の両面に上記ガス拡散層兼導電体14を配置し、セパレータ12で挟持して、単セルの高分子固体電解質燃料電池を組み立てた。ガス拡散層兼導電体14はその撥水導電層14bを内側、カーボン繊維布4aを外側に配置した。セパレータ12にはガス通路が形成されている。13はガasketである。

【0027】このセルを用いて、水素及び空気をガスとし、セル温度70℃、アノード・カソードガス加湿温度70℃、大気圧のガス圧力で運転して、性能試験を行った。

#### 比較例1

実施例1と同様であるが、ガス拡散層として、撥水处理した厚さ180ミクロンのカーボンペーパーを使用したときの単セルの評価結果を図3中に■として示した。

#### 【0028】比較例2

実施例1と同様であるが、ガス拡散層として、実施例1で使用した撥水处理済みカーボン繊維織布を、その表面にフッ素樹脂とカーボンブラックとからなる層を形成せ

ずを使用し、単セルを評価した結果を図3中に■として示した。

#### 比較例3

実施例1において、カーボン繊維織布の代わりにカーボンペーパーを使用した他は同様にして作製したガス拡散層を使用したときの単セル評価結果を図3中に■として示す。

#### 【0029】比較例4

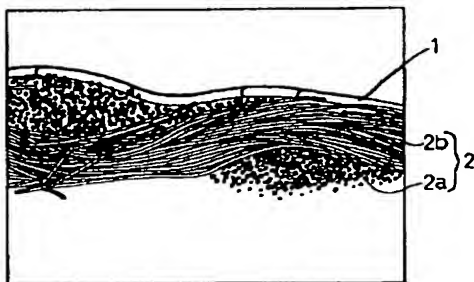
実施例1において、市販の、カーボン繊維織布の厚み方向全体に撥水導電性材料を充填した構造を持つガス拡散層用材料（米国E-TEK社製、ELAT：商標）をガス拡散層として使用した時の単セル評価結果を図3中に■として示す。

#### 実施例2及び比較例5

実施例1及び比較例4で行った単セル評価を反応ガスの利用率（a条件：水素利用率50%、空気利用率30%、b条件：水素利用率80%、空気利用率50%）を変えて評価した結果（実施例2及び比較例5）を図4にそれぞれ、■-a、■-b、■-a、■-bとして示した。

【0030】この結果から、セルポテンシャルを0.6ボルトのところでも見た場合、本発明品では反応ガス利用率を高くしても10%程度の性能低下しかみられないのに対し、比較例4のガス拡散層材料では50%近くの性

【図1】



能低下がみられる。即ち、本発明品のガス拡散性の良さが証明された。

#### 【0031】

【発明の効果】本発明によれば、面方向へのガス拡散性が良好であり、且つ、機械的にもしなやかで耐圧縮性もあり、従って電気的な接触も確保しやすい、高分子固体電解質燃料電池用拡散層材料が提供される。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例のガス拡散層の表面層を有するカーボン繊維織布の構造を示す断面顕微鏡写真にもとづく模式図である。

【図2】ガス拡散層を組み込んだ単セルの高分子固体電解質燃料電池を示す。

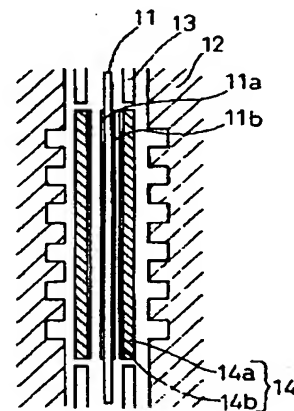
【図3】実施例1および比較例1～4の単セルの高分子固体電解質燃料電池の性能試験の結果を示す。

【図4】実施例2および比較例5の単セルの高分子固体電解質燃料電池の性能試験の結果を示す。

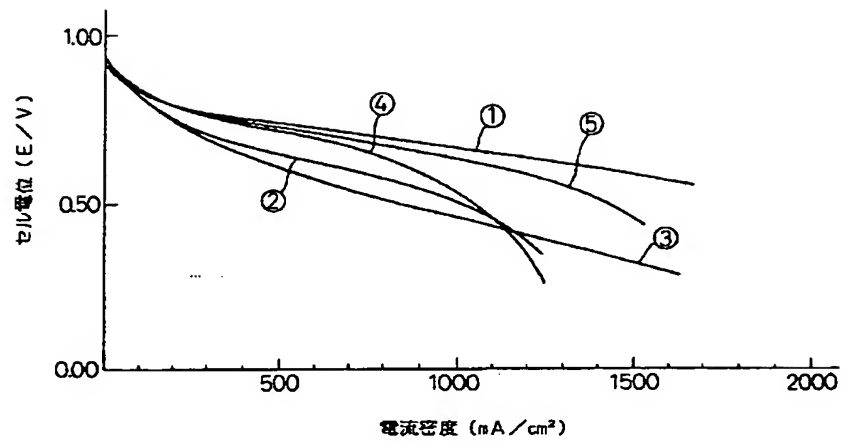
#### 【符号の説明】

- 1...PTFEとカーボンブラックからなる層
- 2...カーボン繊維織布
- 11...膜/電極接合体
- 12...セパレータ
- 13...ガasket
- 14...ガス拡散層兼導電体

【図2】



【図3】



【図4】

